

காலைக்காலை 17 JUN 2005

PCT/NL 2004 / 00036

10/539861

# NEDERLANDEN

## KONINKRIJK DER



## Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 18 FEB 2004  
WIPO PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 17 januari 2003 onder nummer 1022425,  
ten name van:

TRESPA INTERNATIONAL B.V.

## te Weert

een aanvrage om octrooi werd ingediend voor:

"Fenolhars, toepassing van een dergelijk fenolhars alsmede een darmee vervaardigd vormdeel", en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

BEST AVAILABLE COPY

Rijswijk, 10 februari 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze.

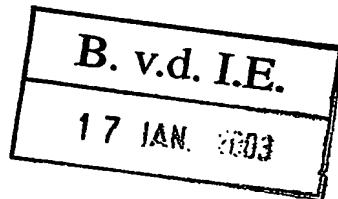
Mw. M.M. Enhus

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1022425

205672/AB/ml



U I T T R E K S E L

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een fenolhars, verkregen door het in reactie brengen van fenolachtige verbindingen met formaldehyde of formaldehydevormende verbindingen. Verder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de toepassing van een dergelijk fenolhars, alsmede op een vormdeel met een kern van vaste inerte delen die met een dergelijk fenolhars zijn geïmpregneerd.

1022425

D. V.O. I.E.

JAN. 2003

1

Korte aanduiding: Fenolhars, toepassing van een dergelijk fenolhars alsmede een daarmee vervaardigd vormdeel.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een  
5 fenolhars, verkregen door het in reactie brengen van fenolachtige  
verbindingen met formaldehyde of formaldehydevormende verbindingen.  
Verder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de toepassing van  
een dergelijk fenolhars, alsmede op een vormdeel met een kern van vaste  
inerte delen die met een dergelijk fenolhars zijn geïmpregneerd.

10 Het hiervoor genoemde fenolhars is op zich bekend uit de  
Internationale aanvrage WO 91/19749, welke aanvrage dezelfde uitvinder  
kent als de onderhavige uitvinding. Volgens de hiervoor genoemde  
internationale aanvrage moet de door de reactie verkregen  
15 molecuulstructuur van het fenolhars aan een aantal eisen voldoen, waarbij  
sprake is van een bijzondere verhouding tussen het totale aantal, voor  
reactie beschikbare plaatsen (A) in het fenolhars ten opzichte van het  
totale aantal plaatsen (B) in het fenolhars waaraan formaldehyde is  
geaddeerd, ten opzichte van het totaal aantal plaatsen (C) in het  
fenolhars waarbij twee moleculen van de fenolachtige verbindingen via een  
20 methyleengroep met elkaar zijn gecondenseerd, welke verhouding als volgt  
luidt: (A):(B):(C) = 1:(0,85 tot 1,0):(kleiner dan of gelijk aan 0,05, in  
het bijzonder kleiner dan of gelijk aan 0,02).

25 Uit de Internationale aanvrage WO 01/74750 is verder een  
mengsel bekend dat ter bereiding van fenolharsen, epoxideharsen of  
formaldehydeharsen wordt toegepast, welk uitgangsmengsel 35 tot 75 gew.%  
p,p-bisfenol A, 5 tot 25 gew.% o,p-bisfenol A en 20 tot 50 gew.%  
nevenproducten, die bij de bereiding van bisfenol A ontstaan, bevat,  
waarbij de som van de gewichtshoeveelheden p,p-bisfenol A en o,p-bisfenol  
A 50 tot 80 gew.% bedraagt en waarbij de som van de gewichtshoeveelheden  
30 van p,p-bisfenol A, o,p-bisfenol A en de nevenproducten 100 gew.%  
bedraagt. In het bijzonder bevat het mengsel aanvullend nog 0 tot

PTT

90 gew.% fenol, op basis van de totale hoeveelheid van het daardoor verkregen mengsel. Nadere gegevens ten aanzien van het met dit uitgangsmateriaal bereide fenolhars zijn in dit document niet vermeld, laat staan de specifieke eisen die aan een fenolhars ter vervaardiging van starre vormdelen worden gesteld.

Het doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een fenolhars dat een zodanige chemisch fysische samenstelling bezit dat ter vervaardiging van vormdelen, verkregen door vaste inerte delen, in het bijzonder impregnatiepapier, met fenolhars te impregneren, zwaardere impregnatiepapieren ten opzichte van de stand van de techniek kunnen worden toegepast, in welke impregnatiepapieren het fenolhars zich uniform verdeelt.

Een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een fenolhars dat een zodanige chemisch fysische samenstelling bezit dat vormdelen kunnen worden verkregen die een hogere mechanische sterkte dan de volgens de stand van de techniek bekende vormdelen bezitten.

Nog een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een fenolhars dat een zodanige chemisch fysische samenstelling bezit dat vormdelen kunnen worden verkregen die de beschikking hebben over een wateropname die lager is dan de volgens de stand van de techniek bekende vormdelen.

Nog een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een fenolhars dat een zodanig chemisch fysische samenstelling bezit dat vormdelen kunnen worden vervaardigd die minder snel blaren vertonen, indien toegepast onder extreme omstandigheden, te weten hoge relatieve vochtigheid en hoge temperaturen, dan de volgens de stand van de techniek bekende vormdelen.

Het fenolhars zoals vermeld in de aanhef wordt volgens de onderhavige uitvinding gekenmerkt doordat het fenolhars een polydispersiteit van ten hoogste 1,85, met name bij voorkeur ten hoogste

1,7 bezit.

Onder toepassing van een dergelijk fenolhars kunnen één of meer van de hiervoor genoemde doelstellingen worden bereikt. De in de onderhavige beschrijvingsinleiding toegepaste term "polydispersiteit" is 5 een dimensieloze parameter en voor een deskundige op dit gebied ook bekend en is gedefinieerd als het quotiënt van het gemiddelde molecuulgewicht,  $M_w$ , en de molecuulmassa waarvan de meeste moleculen aanwezig zijn,  $M_n$ , te weten  $M_w/M_n$ . Indien een fenolhars met een polydispersiteit buiten het hiervoor genoemde gebied wordt toegepast, zal 10 een onvoldoende impregnatiegedrag, in het bijzonder bij zwaardere papieren, worden waargenomen, hetgeen een nadelige invloed heeft op bijvoorbeeld de verdeling van het hars in een uit impregnatiepapier samengesteld vormdeel.

In een bijzondere uitvoeringsvorm verdient het met name de 15 voorkeur dat in de fenolachtige verbindingen het gewichtspercentage fenol ten hoogste 95% bedraagt, in het bijzonder in het gebied van 25 tot 75% ligt. Indien een gewichtspercentage fenol hoger dan 95% wordt toegepast, zullen de eigenschappen van een met een dergelijk fenolhars verkregen vormdeel tekortschieten. Onder de in de onderhavige uitvinding genoemde 20 fenolachtige verbindingen worden hoofdzakelijk bisfenolen en polyfenolen verstaan, in het bijzonder bisfenolen en polyfenolen zoals verkregen bij de bereiding van p,p-bisfenol A, bijvoorbeeld hoogmoleculaire condensaten, o,p-bisfenol A, o,o-bisfenol A, chromanen, indanen, trisfenolen, isopropenylfenolen en dergelijke, alsmede de mengsels 25 hiervan.

De bij de bereiding van het onderhavige fenolhars optredende chemische reacties zijn in feite als drie deelreacties op te vatten:

- 30 1) activering,
- 2) additiereactie, en
- 3) condensatiereactie.

De conversiewaarde voor de additiereactie ligt in het algemeen tussen 50 en 100%, bij voorkeur >90%. De conversiewaarde van de condensatiereactie ligt in het algemeen in het gebied van 0 tot 50%, bij voorkeur in het gebied van 15 tot 25%. Om een fenolhars te bereiden dat aan één of meer van de hiervoor genoemde doelstellingen voldoet is het gewenst dat de conversie van vluchtige harsvormende bestanddelen, zoals formaldehyde en fenol, ten minste 75%, bij voorkeur ten minste 90% bedraagt.

Ter verschaffing van bepaalde eigenschappen aan een te vervaardigen vormdeel is het ook mogelijk dat het fenolhars verder één of meer bestanddelen omvat, gekozen uit de groep van brandvertragende middelen, weekmakers, vulmiddelen, kleurmiddelen en bindmiddelen, zoals bijvoorbeeld aminoplasten en dergelijke. Dergelijke bestanddelen worden in de voor de deskundigen op dit gebied bekende hoeveelheden toegepast.

De onderhavige uitvinding heeft verder betrekking op de toepassing van het hiervoor beschreven fenolhars ter vervaardiging van vormdelen, verkregen door vaste inerte delen, in het bijzonder impregnatiepapier, met het fenolhars te impregneren en aansluitend het verkregen samenstel onder invloed van verhoogde temperatuur en druk tot vormdelen te persen.

Onder toepassing van het onderhavige fenolhars is het mogelijk dat als inert deel een impregnatiepapier met een gewicht van ten minste 160 g/m<sup>2</sup>, in het bijzonder ten minste 215 g/m<sup>2</sup> is toegepast. Het is algemeen bekend dat de in de handel verkrijgbare impregnatiepapieren een vochtpercentage van gemiddeld 2,5-5% bezitten, waarbij de in de onderhavige beschrijvingsinleiding toegepaste papiergegewichten betrekking hebben op dergelijke in de handel verkrijgbare, nog enigszins vochtbevattende impregnatiepapier.

In een bijzondere uitvoeringsvorm is het mogelijk dat als inert deel een impregnatiepapier met een gewicht liggend in het gebied van 250 tot 400 g/m<sup>2</sup> is toegepast, welk gewicht een voldoende

impregnatiegedrag van het volgens de onderhavige uitvinding bereide fenolhars vertoont.

In een bepaalde uitvoeringsvorm is het gewenst dat op ten minste één oppervlak van het samenstel, voor of na het persen, een 5 decoratieve laag is opgebracht.

Voor het tot vormdelen persen van het met het onderhavige fenolhars geïmpregneerde impregnatiepapier wordt in bepaalde uitvoeringsvorm een stationaire pers toegepast. Het is daarentegen ook mogelijk om voor een dergelijke handeling een continue pers toe te 10 passen.

Het vormdeel dat onder toepassing van het onderhavige fenolhars is verkregen bezit bij voorkeur een dikte variërend van 0,2 tot 50 mm, in het bijzonder 0,5 tot 20 mm.

De onderhavige uitvinding heeft verder betrekking op de 15 toepassing van het onderhavige vormdeel in zowel binnens- als buitengebruik, waarbij voor buitengebruik met name aan het bekleden van gebouwen moet worden gedacht. Als binnengebruik van het onderhavige vormdeel geldt in het bijzonder de toepassing van meubels, werk- en tafelbladen, kledingcabines, zoals lockers in zwembaden, en dergelijke.

20 De onderhavige uitvinding zal hierna voor een beter begrip van de vinding aan de hand van een aantal voorbeelden worden toegelicht, waarbij echter dient te worden opgemerkt dat de onderhavige uitvinding in geen geval tot dergelijke bijzondere voorbeelden is beperkt. De in de onderstaande tabellen toegepaste impregneerkwaliteiten zijn ingedeeld in een schaal van 1 tot 5, waarin 1 overeenkomt met onacceptabel, 2 met slecht, 3 met matig, 4 met goed en 5 met uitstekend.

Voorbeeld 1.

Een fenolhars werd bereid door het in reactie brengen van 30 zuivere fenol met formaldehyde, waarbij door het variëren van de reactietijden, in het bijzonder door het toevoegen van verschillende hoeveelheden katalysator, fenolharsen met verschillende waarden voor de

polydispersiteit werden verkregen. De aldus verkregen fenolharsen werden vervolgens toegepast ter vervaardiging van vormdelen waarbij diverse impregneerpapieren van verschillend papiergegewicht werden toegepast. De verkregen resultaten worden weergegeven in Tabel 1.

5

Tabel 1.

Type harsen	Kat. mol.%	Poly- disper- siteit	M <sub>w</sub>	Som vluchttige harsvormende bestanddelen %	Impregneerkwaliteit			
					Papiergegewicht g/m <sup>2</sup>			
					300	254	215	160
10	Fenol	1	2,26	589	15,1	1	1	1
		2	2,15	513	10,6	1	1	2
		3	2,03	474	7,4	1	1	3
		4	1,96	468	6,0	1	2	3
		5	1,91	471	5,3	1	2	3
		7	1,92	477	5,5	1	2	3
15								

Voorbeeld 2.

Dezelfde handelingen als hiervoor omschreven in Voorbeeld 1 werden herhaald, behalve dat als uitgangsmateriaal ter bereiding van fenolhars een 50:50 gew.% mengsel van bisfenol A en fenol werd toegepast. De verkregen resultaten worden weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2.

Type harsen	Kat. mol.%	Poly- disper- siteit	M <sub>w</sub>	Som vluchttige harsvormende bestanddelen %	Impregneerkwaliteit			
					Papiergegewicht g/m <sup>2</sup>			
					300	254	215	160
25	Bisfenol A/ fenol 50/50%	1	2,01	603	11,8	1	3	3
		2	1,79	481	8,1	3	4	4
		3	1,68	458	6,0	4	4	5
		4	1,62	441	5,2	4	5	5
		5	1,6	424	4,1	4	4	5
		7	1,67	438	4,3	4	4	5
30								

Voorbeeld 3.

Dezelfde handelingen als hiervoor omschreven in Voorbeeld 1 werden herhaald, behalve dat als uitgangsmateriaal ter bereiding van fenolhars een 30:70 gew.% mengsel van bisfenolen, bijproducten verkregen bij bereiding van p,p-bisfenol A, en fenol werd toegepast. De verkregen resultaten worden weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3.

Type harsen	Kat. mol.%	Poly- disper- siteit	$M_w$	Som vluchttige harsvormende bestanddelen %	Impregneerkwaliteit			
					Papiergegewicht g/m <sup>2</sup>			
					300	254	215	160
Bisfenolen/ fenol 30/70%	1	2,07	623	12,8	1	2	3	3
	2	1,77	503	9,8	2	2	4	4
	3	1,72	475	7,4	4	4	4	5
	4	1,67	475	6,2	4	5	5	5
	5	1,68	472	5,2	4	4	5	5
	7	1,74	487	4,8	4	4	4	4

Voorbeeld 4.

Dezelfde handelingen als omschreven in Voorbeeld 1 werden herhaald, behalve dat als uitgangsmateriaal een 60:40 gew.% mengsel van bisfenolen, bijproducten verkregen bij bereiding van p,p-bisfenol A, en fenol werd toegepast. De verkregen resultaten worden weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4.

Type harsen	Kat. mol.%	Poly- disper- siteit	M <sub>w</sub>	Som vluchtbare harsvormende bestanddelen %	Impregneerkwaliteit			
					Papiergegewicht g/m <sup>2</sup>			
					300	254	215	160
Bisfenolen/ fenol 60/40%	1	1,83	536	9,8	2	3	3	4
	2	1,66	442	7,1	4	4	5	5
	3	1,55	412	5,2	5	5	5	5
	4	1,55	422	3,8	5	5	5	5
	5	1,58	428	3,2	4	5	5	5
	7	1,65	432	3,3	4	4	4	5

Voorbeeld 5.

Dezelfde handelingen als omschreven in Voorbeeld 1 werden herhaald, behalve dat als uitgangsmateriaal een 90:10 gew.% mengsel van bisfenolen, bijproducten verkregen bij bereiding van p,p-bisfenol A, en fenol werd toegepast. De verkregen resultaten worden weergegeven in Tabel 5.

Tabel 5.

Type harsen	Kat. mol.%	Poly- disper- siteit	M <sub>w</sub>	Som vluchtbare harsvormende bestanddelen %	Impregneerkwaliteit			
					Papiergegewicht g/m <sup>2</sup>			
					300	254	215	160
Bisfenolen/ fenol 90/10%	1	1,86	556	6,9	2	3	3	3
	2	1,62	486	3,2	4	4	4	5
	3	1,54	439	2,1	4	4	5	5
	4	1,55	434	1,8	5	5	5	5
	5	1,58	442	2	4	4	5	5
	7	1,68	454	2,1	4	4	4	5

De in de Tabellen 1-5 vermelde impregneerkwaliteit is op een schaal lopend van 1 tot 5 gekwalificeerd, waarbij 1 overeenkomt met onacceptabel, 2 met slecht, 3 met matig, 4 met goed en 5 met uitstekend.

Verder dient te worden opgemerkt dat de hiervoor vermelde fenolharsen allemaal werden bereid onder refluxomstandigheden bij een temperatuur lager dan 102 °C waarbij na condensatie de viscositeit van de aldus bereide harsen werd ingesteld op een waarde van 200 cP onder toevoeging van oplosmiddel. Het gemiddelde molecuulgewicht  $M_w$  en de molecuulmassa waarvan de meeste moleculen aanwezig zijn,  $M_n$ , werden door middel van gelpermeatiechromatografie vastgesteld. De in de Tabellen 1-5 vermelde polydispersiteit is  $M_w/M_n$ . De in de Tabellen 1-5 vermelde impregneerkwaliteit werd beoordeeld door de met hars geïmpregneerde impregnatiepapieren in een standaardperscyclus te persen waarna van de aldus verkregen plaat een zogenaamde afschuining werd gefreesd waarbij vervolgens het afgefreesde vlak op homogeniteit werd beoordeeld.

Uit de hiervoor vermelde Tabellen 1-5 volgt dat het toepassen van een papiergegewicht van bijvoorbeeld 300 g/m<sup>2</sup> voor een uit zuiver fenol opgebouwd hars (zie Voorbeeld 1) dat een polydispersiteit in het gebied van 1,91 tot 2,26 bezit, tot een onacceptabele impregneerkwaliteit leidt. Indien daarentegen (zie Voorbeeld 2) als uitgangsmateriaal ter bereiding van fenolhars een 50:50 gew.% mengsel van bisfenol A en fenol wordt toegepast, wordt een goede impregneerkwaliteit verkregen bij een polydispersiteit van 1,68 onder toepassing van een papiergegewicht van 300 g/m<sup>2</sup>. Volgens Voorbeeld 3 wordt voor een papiergegewicht van 300 g/m<sup>2</sup> een goede impregneerkwaliteit verkregen indien de polydispersiteit 1,72 bedraagt, onder toepassing van een 30:70 gew.% mengsel van bisfenolen en fenol als uitgangsmateriaal. Uit Tabel 4 volgt dat het verder verlagen van het gewichtspercentage fenol in het uitgangsmateriaalmengsel op basis van bisfenolen en fenol naar 40% leidt tot een lagere polydispersiteit, waarbij een polydispersiteit van 1,55 tot een uitstekende impregneerkwaliteit leidt voor een papiergegewicht variërend van 160 tot 300 g/m<sup>2</sup>. Het nog verder verlagen (zie Voorbeeld 5) van het gehalte fenol in een uitgangsmateriaal, bestaande uit een 90:10 gew.% mengsel van bisfenolen en fenol, laat zien dat een poly-

dispersiteit van 1,86 een slechte impregneerkwaliteit voor een papierge wicht van  $254 \text{ g/m}^2$  en een matige impregneerkwaliteit voor een papierge wicht van  $215 \text{ g/m}^2$  vertoont.

Uit de hiervoor vermelde experimentele resultaten volgt dat  
5 een polydispersiteit van ten hoogste 1,85 het mogelijk maakt dat zwaardere impregneerpapieren tot een gewenst vormdeel kunnen worden verwerkt onder handhaving van een goede harsverdeling, terwijl bij zuivere fenolharsen slechts een papierge wicht van lage waarde een voldoende impregneergedrag vertoont. Een vormdeel, dat van een goede  
10 impregneerkwaliteit is voorzien, bezit wezenlijk betere eigenschappen dan een vormdeel dat slecht is geïmpregneerd, in het bijzonder een hogere mechanische sterkte, een geringere wateropname en een afgeno men neiging tot vorming van blaren, indien toegepast onder zware omstandigheden, in het bijzonder een relatieve vochtigheid van 100% en hoge temperaturen.

## CONCLUSIES

1. Fenolhars, verkregen door het in reactie brengen van fenolachtige verbindingen met formaldehyde of formaldehydevormende verbindingen, met het kenmerk, dat het fenolhars een polydispersiteit van ten hoogste 1,85 bezit.
2. Fenolhars volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het fenolhars een polydispersiteit van ten hoogste 1,7 bezit.
3. Fenolhars volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat in de fenolachtige verbindingen het gewichtspercentage fenol ten hoogste 95% bedraagt.
4. Fenolhars volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat in de fenolachtige verbindingen het gewichtspercentage fenol tussen 25-75% ligt.
5. Fenolhars volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de fenolachtige verbindingen bisfenolen en polyfenolen omvatten, in het bijzonder bisfenolen en polyfenolen zoals verkregen bij de bereiding van p,p-bisfenol A.
6. Fenolhars volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de conversie van vluchtige harsvormende bestanddelen ten minste 75% bedraagt.
7. Fenolhars volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de conversie van vluchtige harsvormende bestanddelen ten minste 90% bedraagt.
8. Fenolhars volgens een of meer van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat het hars verder een of meer bestanddelen omvat, gekozen uit de groep van brandvertragende middelen, weekmakers, vulmiddelen, kleurmiddelen en bindmiddelen.
9. Toepassing van het fenolhars volgens een of meer van de conclusies 1 tot 8 ter vervaardiging van vormdelen, verkregen door vaste inerte delen, in het bijzonder impregnatiepapier, met het fenolhars te

impregneren en aansluitend het verkregen samenstel onder invloed van verhoogde temperatuur en druk tot vormdelen te persen.

10. Toepassing volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat als vast inert deel een impregnatiepapier met een gewicht van ten minste 5  $160 \text{ g/m}^2$  is toegepast.

11. Toepassing volgens een of meer van de conclusies 9-10, met het kenmerk, dat als inert deel een impregnatiepapier met een gewicht, liggend in het gebied van 250 tot  $400 \text{ g/m}^2$ , is toegepast.

12. Toepassing volgens conclusies 9-11, met het kenmerk, dat op 10 ten minste één oppervlak van het samenstel, vóór of na het persen, een decoratieve laag is opgebracht.

13. Toepassing volgens een of meer van de conclusies 9-12, met het kenmerk, dat voor het tot vormdelen persen een stationaire pers is toegepast.

15. 14. Toepassing volgens een of meer van de conclusies 9-12, met het kenmerk, dat voor het tot vormdelen persen een continue pers is toegepast.

15. Vormdeel met een kern van vaste inerte delen die met het fenolhars volgens een of meer van de conclusies 1 tot 8 zijn 20 geïmpregneerd.

16. Vormdeel volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de dikte van het vormdeel varieert van 0,2 tot 50 mm.

17. Vormdeel volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de dikte van het vormdeel varieert van 0,5 tot 20 mm.

25. 18. Toepassing van een vormdeel volgens een of meer van de conclusies 15-17 voor exterieur gebruik.

19. Toepassing volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat het vormdeel voor het bekleden van gebouwen wordt toegepast.

20. Toepassing van een vormdeel volgens een of meer van de 30 conclusies 15-17 voor interieur gebruik.

21. Toepassing volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat het

vormdeel voor meubels, tafelbladen, kledingcabines en voor constructiedoeleinden in natte ruimtes wordt toegepast.